

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-167922

(43) 公開日 平成11年(1999)6月22日

(51) Int.Cl.
H 01 M 4/64
4/70

識別記号

F I
H 01 M 4/64
4/70

A
A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-335551

(22) 出願日 平成9年(1997)12月5日

(71) 出願人 000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(72) 発明者 後藤 習志
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内
(72) 発明者 竹内 さわ子
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内
(74) 代理人 弁理士 須田 正義

(54) 【発明の名称】 表面処理銅箔及びこれを用いた電池用電極

(57) 【要約】

【課題】 活物質の配合を多くした活物質層を箔表面に形成して電池の容量を増大させても、活物質層が剥離することがない。

【解決手段】 箔本体10の箔表面から銅の針状体11が前記表面に5~900本/ μm^2 の平均密度で表面から突出して形成された、電池用電極の集電体に適する表面処理銅箔である。針状体11の長さは0.05~2.0 μm が好ましい。



THIS PAGE BLANK (USPFO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 箔本体(10)の表面から銅の針状体(11)が前記表面に5~900本/ μm^2 の平均密度で前記表面から突出して形成された表面処理銅箔。

【請求項2】 銅の針状体(11)の平均長さが0.05~2.0 μm である請求項1記載の表面処理銅箔。

【請求項3】 請求項1又は2記載の表面処理銅箔を集電体として用いた電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は表面処理された銅箔及びこれを用いた電池用電極に関する。更に詳しくはリチウムイオン電池の集電体として用いられる電極に適する表面処理銅箔に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種のリチウムイオン電池の負極は、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔からなる集電体上に活物質層を有する。この活物質層は黒鉛のような活物質とバインダを含むスラリーを塗布し乾燥することにより形成される。しかし単に活物質スラリーを銅箔の集電体上に塗布し乾燥しただけでは活物質層の接着力が不十分であって、活物質層が集電体から剥離しやすい。このため接着剤を活物質スラリーに添加混合したり、或はスラリー中のバインダを接着剤として機能する物質に変えることにより、活物質層の集電体への接着力を高めていた。この接着力を高めた活物質層において、電池の容量を増大させるためには活物質を多く配合する必要があるが、活物質の量を多くすると、接着剤や接着剤として機能していたバインダの量が相対的に低下して再び接着力が劣り、集電体から活物質層が剥離する問題を生じる。そのため、従来より箔状の集電体の表面をサンドブラスト法により粗面化する方法(特開平9-22699)又は箔状の集電体を凹凸が付いたガイドローラに通して粗面化する方法(特開平8-195202)などにより、集電体からの活物質層の剥離を抑制することが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記2つの公報に開示された方法による粗面化では、集電体からの活物質層の剥離の抑制効果が不十分で、活物質層中に活物質を多く配合した場合には、活物質層が集電体から剥離してしまう問題点が依然として残されていた。本発明の目的は、活物質の配合を多くした活物質層を箔表面に形成して電池の容量を増大させても、活物質層が剥離することのない表面処理銅箔及びこれを用いた電池用電極を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 請求項1に係る発明は、図1に示すように、箔本体10の表面から針状体11が前記表面に5~900本/ μm^2 の平均密度で前記表面から突出して形成された表面処理銅箔である。請求項2

に係る発明は、請求項1に係る発明であって、針状体11の平均長さが0.05~2.0 μm である表面処理銅箔である。請求項3に係る発明は、図4に示すように、請求項1又は2記載の表面処理銅箔を集電体として用いた電池用電極である。

【0005】 この表面処理銅箔を電池用電極の集電体として用いる場合に、図4に示すように箔表面に活物質スラリーを塗布し乾燥して活物質層12を形成すると、箔本体10の表面に高密度で突出して形成された針状体11が活物質層12の内部に食込み、投錨効果を生じる。この針状体11の投錨効果により活物質層12が箔本体10と強固に接着する。従って活物質層12中の活物質の配合量を多くしても箔本体10から活物質層12が剥離することなく電池の高容量化が可能となる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の銅箔は、純銅からなる箔に限らず、銅を基とする合金からなる箔を包含する。また銅の針状体も、純銅からなる針状体に限らず、銅を基とする合金からなる針状体を包含する。この銅箔の厚さは、本発明の銅箔の用途に応じて決められる。電池の電極とする場合には、図1に示す箔本体10の厚さは5~100 μm 、好ましくは10~30 μm である。5 μm 未満の場合には、集電体としての強度が不足し、100 μm を超えると体積当りの容量が低下し好ましくない。

【0007】 図1に示すように、この表面処理された銅箔は、箔本体10の表面の垂直方向に突出して形成される針状体11は以下のように形成される。先ず銅箔を酸化処理することにより酸化銅の針状体を箔本体から成長させて箔表面に形成する。この酸化処理の方法としては加熱するか、或は亜塩素酸、ペルオキソ二硫酸塩等の酸化剤を含むアルカリ又は中性の水溶液に浸漬して行われる。次いで酸化処理された銅箔を陰極に用いた電解処理を行うことにより、銅箔の表面に形成されていた針状体の酸化銅を還元して銅からなる針状体11を形成する。この電解処理の電解液としてはNaOH、H₂SO₄、Na₃PO₄のようなアルカリ、酸、塩を1種類以上溶解させた水溶液が挙げられる。電解液のpHは好ましくは7以上である。

【0008】 上記銅箔の処理温度、処理時間、処理雰囲気、処理液組成等の酸化条件を制御することにより、針状体の密度及び長さを調整することができる。この箔本体の表面に形成される針状体の好ましい平均密度は20~100本/ μm^2 である。密度が5本/ μm^2 未満の場合には、後工程で箔本体10の表面に形成される活物質層に対する投錨効果が不十分となり、900本/ μm^2 を超えると活物質層の箔本体への密着が困難になる。またこの箔本体の表面に形成される針状体の好ましい平均長さは0.1~0.5 μm である。長さが0.05 μm 未満の場合及び2.0 μm を超える場合にはいずれも上記投錨効果が不十分となる。

【0009】

【実施例】次に本発明の具体的な態様を示すために、本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例1>

(a) 銅箔の酸化

厚さ $18 \mu\text{m}$ の圧延銅箔を NaClO_2 を $40 \text{ g}/1$ 、 NaOH を $15 \text{ g}/1$ 、及び $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を $12 \text{ g}/1$ の割合で含む 95°C の水溶液に 3 分間浸漬して表面に酸化銅の針状体を形成した後、 20°C のイオン交換水で 1 分間洗浄した。

【0010】(b) 銅箔の電解

NaOH を $40 \text{ g}/1$ 含む 25°C の水溶液中において、上記工程 (a) で酸化した銅箔を陰極とし、ステンレス鋼 (SUS 304) を陽極として 1.5 V の定電圧で電解を行った。電流値が次第に減少して、一定値を示すようになったところで電解を終了し、電解処理した銅箔を 20°C のイオン交換水で 1 分間洗浄し、乾燥した。電解した銅箔の一部を窒素で脱気した 20°C の 10% 硫酸に浸漬したが、変化は認められず、このことから表面の酸化銅が銅に還元されたことが明らかとなった。電解後の銅箔の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 2 及び図 3 に示す。

【0011】(c) 電池の負極の作製

平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末からなる活物質 90% と、ポリフッ化ビニリデンからなるバインダ 10% を N -メチルピロリドンからなる溶媒に分散させて活物質スラリーを調製した。上記工程 (b) で電解した銅箔の表面にこのスラリーをドクターブレードを使用して塗 *

* 布、乾燥した後、 80% の厚さまでロールプレスし、 $100 \mu\text{m}$ の厚さにした。こうして、図 4 に示すように圧延銅箔 1 の電解処理面に活物質層 12 が形成された厚さ $100 \mu\text{m}$ の実施例 1 のリチウムイオン電池の負極を作製した。

【0012】<比較例 1> 実施例 1 と同一の厚さ $18 \mu\text{m}$ の圧延銅箔を用い、この圧延銅箔に対し、上記工程

(a) 及び上記工程 (b) を実施しないで、これ以外は実質的に実施例 1 の方法で圧延銅箔の表面に活物質層が形成された厚さ $100 \mu\text{m}$ の比較例 1 のリチウムイオン電池の負極を作製した。ここで、実施例 1 及び比較例 1 のリチウムイオン電池の負極の銅箔表面から活物質層表面までの電気抵抗値をデジタルマルチメータで測定したが、同等の値であった。このことからも実施例 1 の銅箔表面に酸化銅は残留していないことが明らかである。

【0013】<比較評価> 実施例 1 及び比較例 1 のリチウムイオン電池の負極について、それぞれの負極を構成する活物質層から銅箔を引き剥がす試験を実施した。この引き剥がし試験では、先ず負極を $10 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$ の大きさに切断し、次いで両面テープで活物質層表面を銅板に貼付けた。次に銅箔の $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 部分を剥離させ、引張り試験器のつかみ具でつかみ、銅板に対して垂直方向に毎分 100 mm で引上げ、引き剥がし荷重を測定した。測定結果は JIS-K 6854 (接着剤のはく離接着強さ試験方法) に準拠して処理した。その結果を表 1 に示す。

【0014】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1
引き剥がし強度 (kN/m)	0.132	0.042
引き剥がし後の状況	活物質層の凝集破壊	活物質層と銅箔の界面破壊

【0015】表 1 より明らかのように、本発明の銅箔を用いて作製した実施例 1 のリチウムイオン電池の負極は表面処理を施していない圧延銅箔を用いて作製した比較例 1 のリチウムイオン電池の負極に比べて活物質層と銅箔との接着力が大きい。比較例 1 のリチウムイオン電池の負極においては界面破壊が生じたのに対し、実施例 1 のリチウムイオン電池の負極においては活物質層の凝集破壊が生じたことから、本発明の表面処理銅箔を用いることにより、界面の相互作用が増大し、十分な界面における接着力が得られたことが明らかとなった。

【0016】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、箔本体の箔表面から針状体を $5 \sim 900 \text{ 本}/\mu\text{m}^2$ の平均密度で表面から突出して形成するようにしたので、箔本体の表面に形成される活物質層の内部に針状体が食込むことにより、活物質層が箔本体と強固に接着する。従つ

て活物質層中の活物質の量を相対的に多く配合しても、活物質層の箔本体に対する接着力は低下せず、活物質層が箔本体から活物質層が剥離することなく、電池を高容量化することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の表面処理銅箔の要部の拡大して模式的に示す断面図。

【図 2】図 3 の銅箔表面を倍率を高めて撮影した走査型電子顕微鏡写真図。

【図 3】電解処理後の実施例 1 の銅箔表面を斜めから撮影した走査型電子顕微鏡写真図。

【図 4】図 1 の表面処理銅箔の表面に活物質層を形成した状態を拡大して模式的に示す断面図。

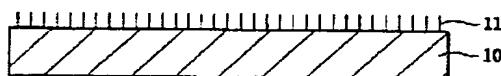
【符号の説明】

10 箔本体

11 針状体

12 活物質層

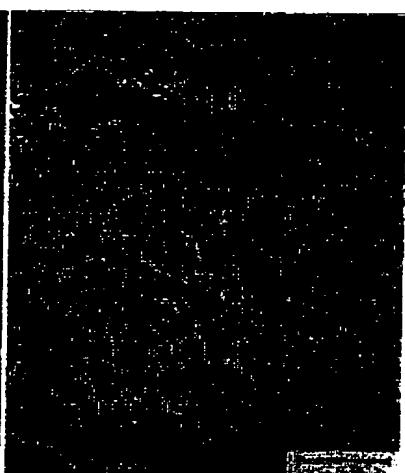
【図1】

10 標本体
11 針状体

【図2】



【図3】



【図4】

10 標本体
11 針状体
12

【手続補正書】

【提出日】平成9年12月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

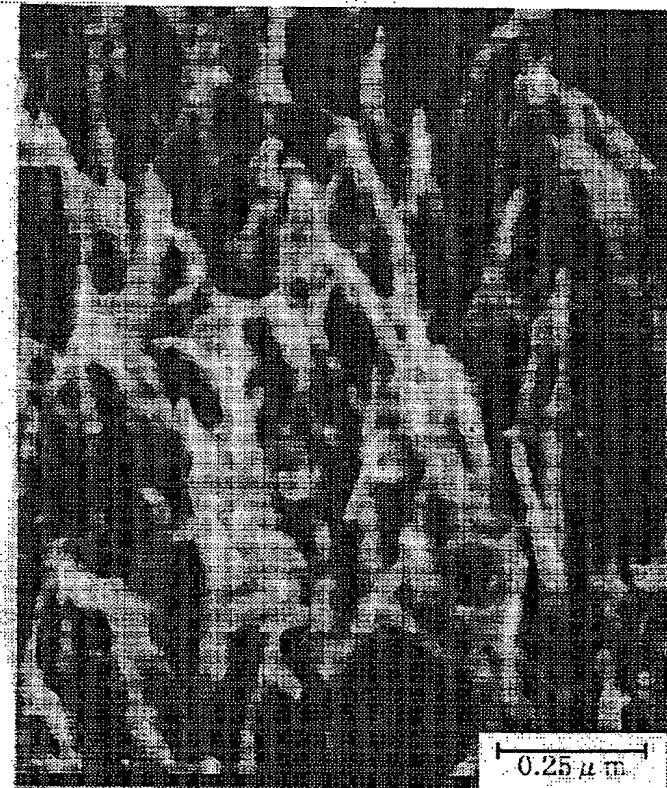
【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

図面代用写真



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

図面代用写真

